
Patent No (特許番号): JP04318557 A

Issue Date (特許発行日): 19921110

Title (名称)

ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

Inventor Name (発明者):

SONOYA HIDEYUKI

YOSHIHARA YOSHIYUKI

HANAMI NOBUYUKI

KISHI JUNICHI

AOTO HIROSHI

ANAYAMA HIDEKI

Application Serial No (出願番号):

03110870 JP03110870 JP

Application Date (出願日):

19910417

Assignee Name (出願人):

CANON INC

Main International Classification (筆頭IPC):

G03G00506

Main US Classification (筆頭US分類):

Abstract (要約)

PURPOSE: To reduce tendency to cause image defects like black spots

and to reduce potential deviation even under high temperature and high humidity by incorporating specified oxytitanium-phthalocyanine in a photosensitive layer.

CONSTITUTION: The photosensitive layer formed

on a conductive substrate comprises an electric charge transfer layer and a charge generating layer containing the oxytitanium-phthalocyanine of

0.15 μ m average particle diameter having intense peaks in diffraction angles ($2\theta \pm 0.2^\circ$) of 9.0° , 14.2° , 23.9° , and 27.1° in the CuK α characteristic X-ray diffraction.

COPYRIGHT:

(C) 1992, JP0&Japio

Claims (請求項)

代表図はありません

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-318557

(43) 公開日 平成4年(1992)11月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/08	3 7 1	8305-2H		
C 0 9 B 47/04		8619-4H		
67/50	Z	7306-4H		
H 0 4 N 1/29	D	9186-5C		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-110870	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月17日	(72) 発明者	相野谷 英之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	吉原 淑之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	葉波 信之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 山下 穂平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【構成】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が平均粒径0.15 μ m以下のオキシチタニウムフタロシアニンを含有する電子写真感光体。

【効果】 高感度で、高温湿下でも画像欠陥が無くしかも電位変動が少ない電子写真感光体を可能にした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が平均粒径0.15 μ m以下のオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記オキシチタニウムフタロシアニンが、CuK α 特性X線回折における回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 、 27.1° に強いピークを有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを有し、該電荷発生層が前記平均粒径0.15 μ m以下のオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 請求項1ないし3記載の電子写真感光体を備えた電子写真装置。

【請求項5】 請求項1ないし3記載の電子写真感光体を備え、かつリモート端末からの画像情報を受信する受信手段を有するファクシミリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真複写機、レーザービームプリンター、普通紙FAXなどの電子写真応用分野に広く用いることができる電子写真感光体及びこれを用いた電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法は米国特許第2297691号公報に示されるように画像露光の間に受けた照射量に応じて電気抵抗が変化し且暗所では絶縁性の物質をコーティングした支持体よりなる光導電性材料を用いる。この光導電性材料を用いた電子写真感光体に要求される基本的特性としては(1)暗所で適当な電位に帯電できること。(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと。(3)光照射によって速やかに電荷を逸散せしめることなどが挙げられる。

【0003】 従来より電子写真感光体としてはセレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられてきた。しかし、これらは前記(1)～(3)の条件は満足するが熱安定性、耐湿性、耐久性、生産性等において必ずしも満足し得るものではない。例えば、セレンは結晶化すると感光体としての特性が劣化してしまう為製造上も難しく、また熱や指紋等が原因となり結晶化を起こし感光体としての性能が劣化してしまう。また硫化カドミウムは耐湿性や耐久性、酸化亜鉛では平滑性、硬度、耐摩擦性に問題がある。さらに無機感光体の多くは感光波長領域が制限されている。例えばセレンの感光波長領域は青色領域であり赤色領域にはほとんど感度を有しない。

【0004】 そのため感光体を長波長領域に広げるため

に種々の方法が提案されているが感光波長領域の選択に制約が多い。酸化亜鉛あるいは硫化カドミウムを感光体として用いる場合にもそれ自体の感光波長域は狭く種々の増感剤の添加が必要である。

【0005】 これらの無機感光体のもつ欠点を克服する目的で様々な有機光導電性化合物を主成分とする電子写真感光体の開発が近年盛んに行なわれている。例えば米国特許第3837851号公報にはトリアリルピラゾリンを含有する電荷輸送層を有する感光体、米国特許第3871882号公報にはペリレン顔料の誘導体からなる電荷発生層と3-プロピレンとホルムアルデヒドの縮合体からなる電荷輸送層とからなる感光体等が公知である。

【0006】 またビスアゾ顔料またはトリアゾ顔料を電荷発生物質として用いた感光体として特開昭59-33445号公報、特開昭56-46237号公報、特開昭60-111249号公報等が公知である。

【0007】 さらに有機光導電性化合物はその化合物によって電子写真感光体の感光波長域を自由に選択することが可能である。例えばアゾ系の有機顔料に関して言えば特開昭61-272754号公報、特開昭56-167759号公報に示された物質は可視領域で高感度を示すものが開示されており又特開昭57-195767号公報、特開昭61-228453号公報で示された物質は赤外領域にまで感度を有しているものも示されている。

【0008】 これらの材料のうち赤外領域に感度を有する材料は近年進歩の著しいレーザービームプリンター(以下LBPと略す)やLEDプリンターなどに使用されその需要頻度は高くなっている。

【0009】 特に近年赤外領域に高感度を有する材料としてオキシチタニウムフタロシアニン(以下TiOPcと略す)が注目されている。TiOPcは多くの結晶形態をとることが知られており、例えば特開昭63-366号公報や特開平1-319934号明細書などに結晶形態が示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、TiOPcを電荷発生物質として用いた電子感光体は、非常に高感度でかつ赤外領域にまで感度を有しているものの、黒ボチ状の画像欠陥や電位変動を生じ易いという欠点があった。

【0011】 従って、本発明の目的は、TiOPcを用いた電子写真感光体の持つ優れた特性を損なうことなく、高温高湿下においても黒ボチ状の画像欠陥が生じにくく、しかも電位変動が少ない電子写真感光体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明に従って、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該

3

感光層が平均粒径0.15 μ m以下のオキシチタニウムフタロシアニンを含むことを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において平均粒径とは球換算の平均粒径をいう。

【0014】本発明者等は、電荷発生物質としてオキシチタニウムフタロシアニンを含む電子写真感光体において、電荷発生層中にキャリア発生量が著しく多い部位が存在することに起因して特に高温高湿下で黒ボチ状の画像欠陥が生じたり残留電位が初期より高かったり経時的に上昇したりする現象が、TiOPcの平均粒径が0.15 μ mを超えた場合にのみ起きること、いい換えれば0.15 μ m以下では起きないことを見出した。

【0015】この現象は、TiOPcを電荷発生層に用いた電子写真感光体がTiOPcにより発生キャリア量が多くかつ電荷輸送層へのキャリアの注入が行なわれ易いため非常に高感度であり、従ってTiOPcの巨大粒子が存在するとその部位からのキャリア発生量が特に多くなるため起きるものである。また、この現象に関しては、従来の比較的low感度の感光体においては比較的小さいため電荷発生物質の平均粒径を特定値以下にすることによる改善効果もそれほどではないのに対し、本発明のように高感度の電荷発生物質を用いた場合には平均粒径を特定値以下にすることにより著しい改善効果が得られる。

【0016】平均粒径の好ましい範囲は0.07~0.15 μ mである。

【0017】TiOPcの平均粒径を0.15 μ m以下にする手段としては湿式分散法等がある。用いる湿式分散装置としてはサンドミル、ボールミル、ペイントシェイカー、ホモミキサー等が挙げられる。このうち分散処理能力および分散のための破砕力の点でサンドミルを用いることが望ましい。

【0018】次に本発明を実際の構成に従って説明する。導電性支持体としては導電性を有するものであれば良くアルミニウム、ステンレスなどの金属、あるいは導電層を設けた金属、プラスチック、紙などが挙げられ、形状としては円筒状またはフィルム状等が挙げられる。

【0019】LBPなど画像入力レーザー光の場合は散乱による干渉防止を目的とした導電層を設けることが好適である。これはカーボンブラック、金属粒子等の導電性粉体をバインダー樹脂中に分散して形成することができる。導電層の膜厚は5~40 μ m、好ましくは10~30 μ mである。

【0020】その上にポリアミドからなる中間層を設けることが好ましい。中間層の膜厚は0.2~5 μ m、好ましくは0.5~1 μ mである。

【0021】中間層の上に、TiOPcを、溶剤に溶解したバインダー樹脂中に分散した塗工液を、塗工し乾燥して電荷発生層を形成する。

4

【0022】ここで用いるバインダー樹脂としては例えばポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニリデン・アクリロニトリロコポリマー樹脂、ポリビニルベンザール樹脂などが主として用いられる。バインダー樹脂と顔料の比率は1/5~5/1が好ましく、より好ましくは1/2~3/1である。

【0023】電荷輸送層は主として電荷輸送物質とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗工乾燥して形成する。用いられる電荷輸送物質としては各種のトリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物、チアゾール系化合物などを挙げられる。バインダー樹脂としては電荷発生層に用いたものと同様の樹脂を用いることができる。

【0024】これらの感光層の塗布方法としてはディッピング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法などを用いることができる。

【0025】図1に本発明の電子写真感光体を用いた一般的な転写式電子写真装置の概略構成例を示した。

【0026】図において、1は像担持体としての本発明のドラム型感光体であり軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体1はその回転過程で帯電手段2によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部3にて不図示の像露光手段により光像露光L（スリット露光・レーザービーム走査露光など）を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0027】その静電潜像はついで現像手段4でトナー現像されそのトナー現像像が転写手段5により不図示の給紙部から感光体1と転写手段5との間に感光体1の回転と同期取り出されて給紙された転写材Pの面に順次転写されていく。

【0028】像転写を受けた転写材Pは感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物（コピー）として機外へプリントアウトされる。

【0029】像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段6にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段7により除電処理されて繰り返して像形成に使用される。

【0030】感光体1の均一帯電手段2としてはコロナ帯電装置が一般に広く使用されている。また転写装置5もコロナ転写手段が一般に広く使用されている。電子写真装置として、上述の感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体

に対して着脱自在に構成しても良い。例えば、感光体1とクリーニング手段6とを一体化してひとつの装置ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成にしても良い。このとき、上記の装置ユニットの方に帯電手段および/または現像手段を伴って構成しても良い。

【0031】光像露光Lは、電子写真装置や複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは原稿を読取り信号化し、この信号によりレーザービームの走査、LEDアレイの駆動、または液晶シャッターアレイの駆動などにより行なわれる。ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、光像露光Lは受信データをプリントするための露光になる。図2はこの場合の1例をブロック図で示したものである。

【0032】コントローラ11は画像読取部10とプリンター19を制御する。コントローラ11の全体はCPU17により制御されている。画像読取部10からの読取データは、送信回路13を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路12を通してプリンター19に送られる。画像メモリ16には所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ18はプリンター19を制御している。14は電話である。

【0033】回線15から受信された画像情報（回線を介して接続されたりモート端末からの画像情報）は、受信回路12で復調された後、CPU17で復号処理が行なわれ、順次画像メモリ16に格納される。そして、少なくとも1ページの画像情報がメモリ16に格納されると、そのページの画像記録を行なう。CPU17は、メ

元素分析値 ($C_{57}H_{16}N_2TiO$)

	C	H	N	Cl
計算値 (%)	66.68	2.80	19.44	0.00
実測値 (%)	66.50	2.99	19.42	0.47

次にこの結晶を濃硫酸30mlに溶解させ20℃の脱イオン水300ml中に攪拌下で滴下して再析出、濾過し十分に水洗した後非品質のTiOPcを得た。この非品質のTiOPc4.0gをメタノール100ml中室温（22℃）下、8時間懸濁・攪拌処理し、濾別、減圧乾燥し低結晶性のTiOPcを得た。更に、低結晶性のTiOPc2.0gにn-ブチルエーテル40mlを加え1mmφ硝子ビーズと共にミリング処理を室温下（22℃）20時間行なった。この分散液より固形分を取りだしメタノール、水で十分に洗浄、乾燥した。収量1.8g。

【0040】この結晶のX線回折における回折角 $2\theta \pm$

導電性顔料：酸化スズコート処理酸化チタン	…10部（重量部、以下同）
抵抗調節用顔料：酸化チタン	…10部
結着樹脂：フェノール樹脂	…10部
レベリング剤：シリコンオイル	…0.001部
溶剤：メタノール/メチルセロソルブ=1/1	…20部

*メモリ16より1ページの画像情報を読み出し、プリンタコントローラ18に復号化された1ページの画像情報を送出する。プリンタコントローラ18は、CPU17からの1ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記録を行なうべく、プリンター19を制御する。

【0034】尚、CPU17はプリンター19による記録中、次のページの受信を行なっている。

【0035】以上の様にして、画像の受信と記録が行なわれる。

【0036】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版など電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0037】次に本発明に用いるTiOPcの製造例を示す。

【0038】〔製造例1〕 α -クロロナフタレン100g中、 α -フタロジニトリル5.0g、四塩化チタン2.0gを200℃にて3時間加熱・攪拌した後50℃まで冷却して析出した結晶を濾別、ジクロロチタニウムフタロシアニンのペーストを得た。次にこれを100℃に加熱したN,N'-ジメチルホルムアミド100mlで攪拌・洗浄、次いで60℃のメタノール100mlで2回洗浄を繰返し濾別した。更にこの得られたペーストを脱イオン水100ml中80℃で1時間攪拌、濾別して青色のTiOPc結晶を得た。収量4.3g。

【0039】この化合物の元素分析値は以下の通りであった。

0.2°は9.0°、14.2°、23.9°、27.1°に強いピークを有していた。

【0041】〔製造例2〕特開昭61-239248号公報（JSP4,728,592）に開示されている製造例に従って、いわゆる α 型と呼ばれている結晶系のTiOPcを得た。

【0042】

【実施例】以下実施例に従って説明する。

【0043】（実施例1）30φ、260mmのA1シリンダーを基本とし、それに、以下の材料より構成される塗料を基体上に浸漬法で塗布し、140℃、30分熱硬化して18μmの導電層を形成した。

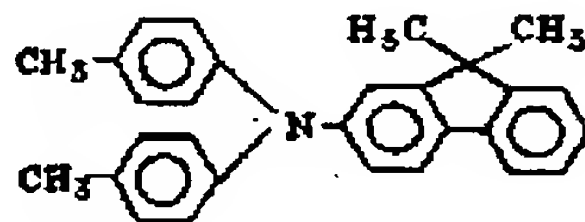
次に、この上にN-メトキシメチル化ナイロン3部と共重合ナイロン3部とをメタノール65部とn-ブタノール30部とに溶解した溶液を浸漬法で塗布して1.0 μ mの中間層を形成した。

【0044】次に製造例1で作成した顔料3重量部とポリビニルブチラール（商品名エスレックBM-2積水化学製）2部およびシクロヘキサノン80部を ϕ 1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で4時間分散した後、メチルエチルケトン115部を加えて平均粒径0.15 μ mのTiOPcを含む電荷発生層分散液を得た。これを前記中間層上に浸漬法で塗布し、0.2 μ mの電荷発生層を形成した。なお、作成された電子写真感光体の電荷発生層を剥して粉末とし、その粉末を超音波分散し、レーザー粒度計でTiOPcの平均粒径を測定したところ0.15 μ mと、電荷発生層用分散液中の平均粒径と同じであることが確認されている。

【0045】ビスフェノールAポリカーボネート樹脂（粘度平均分子量22000）10部と下記構造で示される電荷輸送物質10部を

【0046】

【化1】



20

*

No.	2	3	4	5	6
平均粒径 (μ m)	0.14	0.13	0.12	0.11	0.10
No.	7				
平均粒径 (μ m)	0.09				

電荷発生層用分散液の平均粒径を変えた以外は実施例1と同様に感光体を作成した。得られた感光体を用いて実施例1と同様な評価を行ないその結果を表2に示す。 ※

No.	8	9	10	11	12
平均粒径 (μ m)	0.16	0.17	0.18	0.20	0.25

電荷発生層用分散液の平均粒径を変えた以外は実施例1と同様に感光体を作成した。得られた感光体を用いて実施例1と同様な評価を行ないその結果を表2に示す。

*モノクロルベンゼン50部、ジクロルメタン10部に溶解した。この塗料を前述の電荷発生層の上に浸漬法で塗布し、110℃、1時間乾燥し20 μ mの電荷輸送層を形成した。

【0047】得られた感光体について、画像評価を行なった。評価はキヤノン製LBP（商品名「レーザーショット」）を使用した。環境は35℃、85%RHとした。黒ボチの評価は5 \times 5cm²の画像域にある黒ボチの数で表1のようにランクを付けた。

【0048】35℃、85%RHで画像出しを行なった後に、同環境下において残留電位を測定した。又残留電位測定後、連続2000枚の画像出し耐久試験を行ない、その直後の電位を測定し残留電位がどのくらい上昇しているかを調べた。その結果を表2に示す。

【0049】（実施例2）サンプルNo.1の電荷発生層用分散液調製において分散時間を4時間より長くして平均粒径が以下の数値を示すサンプルを作成した。

※【0050】（比較例1）サンプルNo.1の電荷発生層用分散液調製において分散時間を4時間未満に変え平均粒径が以下の数値を示すサンプルを作成した。

【0051】

【表1】

表 1

黒ボチの 大きさ	ランク	A	B	C	D	E	F	G
$S \geq \phi 1.5\text{mm}$		0	0	0	0	1	1以上	5以上
$\phi 0.5\text{mm} \geq S \geq \phi 0.8\text{mm}$		0	0	0	1	3	10	-
$\phi 0.3\text{mm} \geq S \geq \phi 0.5\text{mm}$		0	0	1	7	10	-	-
$\phi 0.6\text{mm} \geq S \geq \phi 0.2\text{mm}$		0	3	7	10	-	-	-
$\phi 0.3\text{mm} \geq S$		3	5	10	-	-	-	-
各ランクにおける黒ボチの最大数								

-は制限無しとする。

(例) あるサンプルの画面の黒ボチの数が0.2mmのものが4つあり0.6mmのものが2つならランクはBで0.6mmのものが5つならランクはCとする。

【0052】

【表2】

表 2

サンプル No	平均粒径 (μm)	黒ボチ個数 ランキング	検出電位(V)			感 度 [*] ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
			初期	耐久後	差分	
1	0.15	A	50	60	10	0.22
2	0.14	A	55	75	20	0.22
3	0.13	A	45	60	15	0.21
4	0.12	A	60	65	15	0.23
5	0.11	A	80	75	15	0.22
6	0.10	A	55	75	20	0.23
7	0.09	A	50	75	25	0.23
8	0.16	B	70	100	30	0.32
9	0.17	B	70	95	25	0.34
10	0.18	D	75	100	25	0.32
11	0.20	G	80	125	45	0.39
12	0.25	F	85	175	90	0.60

*1: 感度は暗部電位を-700Vとした時に明部電位を-150Vにするのに必要なエネルギー量を示した。

以上実施例に述べたようにTiOPcを電荷発生物質に50用いた塗工液の該TiOPcの平均粒径が0.15 μm

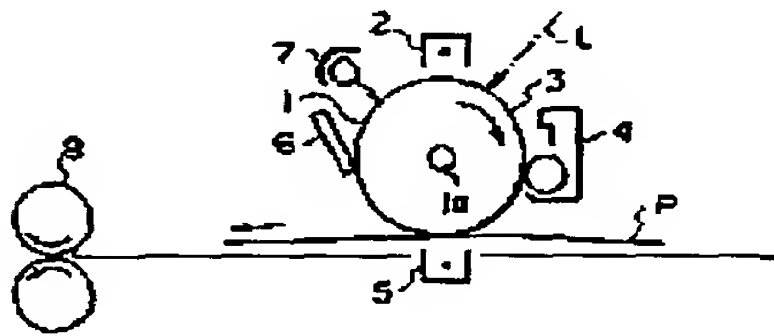
以下のものを用いることによって高感度でかつ高温高湿下でも画像欠陥が無く、更に高温高湿下でも電位変動の少ない電子写真感光体を作成することができる。TIO₂・Pcは特にX線回折スペクトルにおける回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 、 27.1° に強いピークを有する場合特に効果が著しい。

【0053】又比較例に示すように平均粒径が $0.15 \mu\text{m}$ より大きい場合は小さい場合と比べ画像特性および電位変動に改善効果が認められない。

【0054】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、優れた電子写真特性を損なわずに画像欠陥特に高温高湿下での黒ボチ状の画像欠陥を抑え、同環境下で電位変動を小さくすることが可能となり、全環境において安定した画像を得ることが可能となった。

【図1】



【図面の簡単な説明】

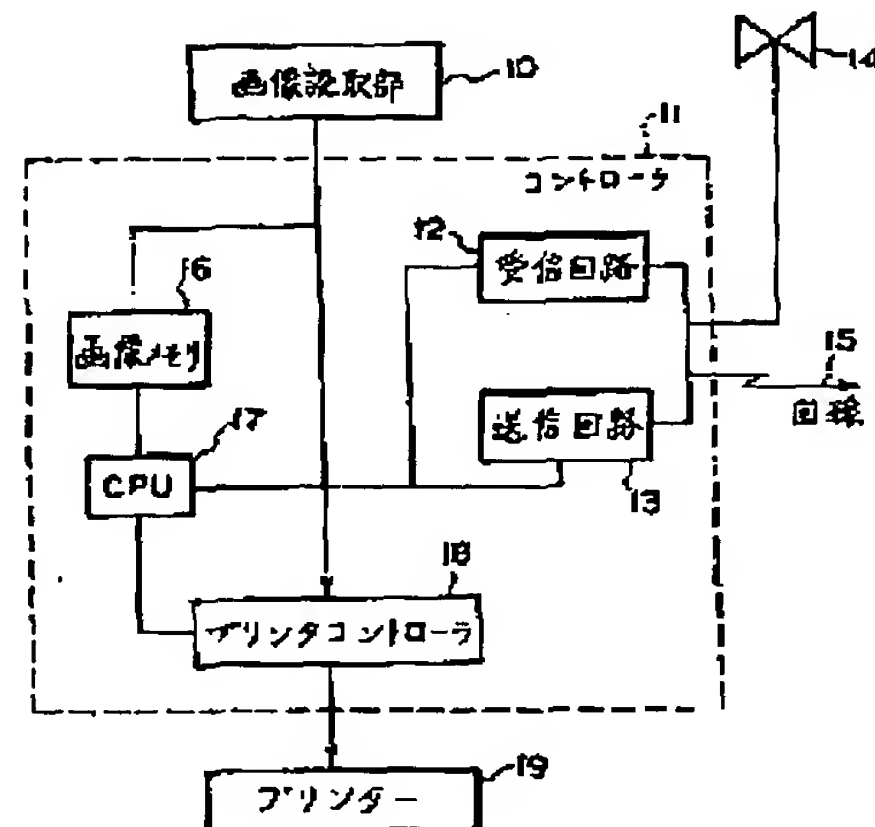
【図1】一般的な転写式電子写真装置の概略構成図である。

【図2】電子写真装置をプリンターとして使用したファクシミリのブロック図である。

【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 帯電手段
- 3 露光部
- 4 現像手段
- 5 転写手段
- 6 クリーニング手段
- 7 前露光手段
- 8 像定着手段

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岸 淳一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 青砥 寛
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 穴山 秀樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内